

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-025243

(43)Date of publication of application : 02.02.1993

(51)Int.Cl.

C08G 18/48
C08J 9/02
// (C08G 18/48
C08G101:00)
C08L 75:04

(21)Application number : 03-206140

(71)Applicant : ACHILLES CORP

(22)Date of filing : 24.07.1991

(72)Inventor : HONMA KATSUO
MAEDA SHINICHI

(54) PRODUCTION OF RIGID POLYURETHANE FOAM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a rigid polyurethane foam having excellent properties even by using water as a blowing agent.

CONSTITUTION: A process for producing a rigid polyurethane foam by reacting a polyisocyanate component with a polyol component by using water as a blowing agent in the presence of a catalyst, wherein the polyol component contains 15-40wt.% modified polyether polyol of a hydroxyl value of 350-500 and has an average hydroxyl value of 400-500.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the rigid polyurethane foam characterized by facing making it react under existence of a catalyst and manufacturing rigid polyurethane foam, using water as a foaming agent for the poly isocyanate component and a polyol component, and the average hydroxyl value of all polyol components using the thing of 400-500 as said polyol component, including the denaturation polyether polyol of hydroxyl values 350-500 15 to 40% of the weight.

[Translation done.]

***NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is used as structural heat insulators, such as head lining, a floor, and a wall, and relates to the manufacture approach of rigid polyurethane foam without the need of using chlorofluorocarbon as a foaming agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Rigid polyurethane foam makes the poly isocyanate component and a polyol component react under existence of a foaming agent, a foam stabilizer, a catalyst, etc., is manufactured, and holds the heat insulation property which was excellent by using chlorofluorocarbon, such as truffle ROROMONO fluoro methane, especially as a foaming agent. However, the Montreal Protocol will go into effect in 1989, and the activity of the chlorofluorocarbon which will contain truffle ROROMONO fluoro methane by the end this century will be abolished. Therefore, although the method of using water for a foaming agent for a chlorofluorocarbon cutback, and manufacturing rigid polyurethane foam is proposed, when water is used as a foaming agent, the actual condition is that thermal conductivity and dimensional stability get worse and good form is not obtained practically in recent years.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is to offer the rigid polyurethane foam which has the physical properties which were excellent even if it was made against the background of the technical problem of said conventional technique and used water for the foaming agent.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention uses water as a foaming agent for the poly isocyanate component and a polyol component, faces making it react under existence of a catalyst and manufacturing rigid polyurethane foam, and offers the manufacture approach of the rigid polyurethane foam characterized by the average hydroxyl value of all polyol components using the thing of 400-500 as said polyol component, including the denaturation polyether polyol of hydroxyl values 350-500 15 to 40% of the weight.

[0005] The polyol component used for this invention has the description for the average hydroxyl value of all polyol components to use the thing of 400-500, including the denaturation polyether polyol of hydroxyl values 350-500 15 to 40% of the weight. Here, with denaturation polyether polyol, the graft of the polyvinyl filler is carried out to polyether polyol, and it is obtained with the gestalt of insoluble solution stability suspension thru/or a stability solution. Under the present circumstances, as polyether polyol used, the glycerol of three organic functions, trimethylol propane, triethanolamine, etc. are made into an initiator, and the polyol which comes to add one sort, such as ethyleneoxide, propylene oxide, and butylene oxide, or two sorts or more is mentioned. moreover, as a polyvinyl filler, vinyl system monomers, such as alkyl (meta) acrylate, such as acrylonitrile, styrene, and methyl (meta) acrylate, vinyl acetate, and a vinyl chloride, are independent -- or it is used together and used. The content of this polyvinyl filler is 10 - 20 % of the weight preferably 20 or less % of the weight in denaturation polyether polyol.

[0006] The hydroxyl values of the denaturation polyether polyol used for this invention are 350-500. A crack occurs in the form with which liquid dissociates and a hydroxyl value is obtained in a polyol component less than by 350. On the other hand, if a hydroxyl value exceeds 500, a polyvinyl filler will deposit and a stable polyol component will not be obtained. If the form with which the amount of this denaturation polyether polyol used is 20 - 35 % of the weight preferably 15 to 40% of the weight, and is obtained at less than 15 % of the weight in [all] a polyol component contracts in ordinary temperature and, on the other hand, exceeds 40 % of the weight, an adhesive property with a facing and thermal conductivity will get worse.

[0007] Moreover, the aromatic polyester polyol which used as the base the polyether polyol which comes

to add one sort, such as ethyleneoxide, propylene oxide, and butylene oxide, or two sorts or more, waste [PET], DMT process residue, phthalic anhydride, etc. as polyol used into [all] a polyol component by making a glycerol, a sorbitol, ethylenediamine, pentaerythritol, methyl glucoside, tolylenediamine, MANNIHHI, shoe closing, etc. into an initiator is mentioned. The average hydroxyl values of all the polyol components containing the above denaturation polyether polyols and general polyol are 400–500. If the form with which this average hydroxyl value is obtained less than by 400 contracts within one – two weeks in ordinary temperature and exceeds 500 on the other hand, scorching and a crack will occur in the form obtained.

[0008] In addition, as a poly isocyanate component used for this invention, the aromatic series poly isocyanate generally used, alicycle group poly isocyanate, or aliphatic series poly isocyanate is employable. As an example of this poly isocyanate component, all the things used for manufacture of usual rigid polyurethane foam, such as tolylene 2, 4-diisocyanate, tolylene 2, 6-diisocyanate and such mixture, diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, 3-methyl diphenylmethane-4,4'-diisocyanate and these constituents, and hexamethylene di-isocyanate, can use it. Moreover, the amount of the poly isocyanate component used is used at a rate of 100–120 by the equivalent ratio (NCO/OH index) of an isocyanate machine pair hydroxyl group.

[0009] Although it has the description in this invention at the point which uses water as a foaming agent, this water reacts with the poly isocyanate component, and generates carbon dioxide gas, by this gas, the polyurethane of a generation process foams and form is formed. The amount of this water used is 5 – 8 weight section preferably below 8 weight sections to the polyol component 100 weight section. If the amount of the water used exceeds 8 weight sections, it contracts in ordinary temperature and practical use cannot be presented with the form obtained.

[0010] Moreover, as a catalyst used for a polyurethane reaction, metal catalysts, such as tertiary amine, such as dimethylethanolamine, triethylenediamine, tetramethyl propanediamine, a tetramethyl hexamethylenediamine, and dimethyl cyclohexylamine, SUTANASUOKUTETO, an octylic acid potassium, and dibutyltin dilaurate, etc. are mentioned, for example. These catalysts are usually used a 0.1–5 weight section grade to the polyol component 100 weight section.

[0011] On the occasion of manufacture of the rigid polyurethane foam of this invention, additives, such as a foam stabilizer, and a viscosity controlling agent, a flame retarder, can be blended. Among these, as a foam stabilizer, a silicone system foam stabilizer is desirable, for example, the Toray Industries Dow Corning make, SH-193, BY-10-540, the Nippon Unicar make, L-5420, L-5320, L-5340, SZ1605, the product made from Shin-etsu Silicone, F305, F341, etc. are mentioned. The 0.1–5 weight section extent activity of the foam stabilizer is usually carried out to the polyol component 100 weight section.

[0012] Moreover, the additive used for this invention is added for the purpose of maintaining reaction ratio balance with lowering the viscosity of a polyol component, and the poly isocyanate component. As a hypoviscosity additive with which are satisfied of these conditions, adhesiveness-reducing agents, such as surface active agents, such as flame retarders, such as chlorinated paraffin, tris chloro ethyl phosphate, and tris chloropropyl phosphate, and the nonyl phenol ether, and propylene carbonate, etc. are mentioned. In order not to reduce the physical properties of the form obtained, the 10–50 weight section extent activity of these additives is usually carried out to the polyol component 100 weight section.

[0013] Although what kind of thing may be used as long as it is equipment which can mix said raw material to homogeneity as a concrete means to manufacture the rigid polyurethane foam of this invention from the above raw material, the rigid polyurethane foam of this invention can be easily obtained for a raw material continuation or by mixing discontinuously to homogeneity, for example using the small mixer for an experiment, a foaming machine, etc.

[0014]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is explained still more concretely. In addition, among an example, the section and especially % are weight criteria, unless it refuses. Moreover, a hydroxyl value and assessment of the physical properties of polyurethane foam are the values measured as follows among an example.

hydroxyl value polyol 1g — mg of the potassium hydroxide equivalent to an inner OH radical — number compressive strength JIS A9514 — therefore — measurement thermal conductivity JIS A9514 — therefore — a unit of after adhesive panel production with measuring-plane material and 10mm width of face — putting in — a spring balance — measurement dimensional stability ASTM D2126 — being based — example of measurement reference (preparation of a raw material)

Preparation of various kinds of raw materials is as in a table 1.

[0015]

[A table 1]

ポリマーポリ オールA	グリセリンベースのアクリロニトリ／スチレ ン＝2／1のポリビニルフィラー20％を含 む変性ポリエーテルポリオール	水酸基価 430
〃 B	〃	水酸基価 350
〃 C	〃	水酸基価 480
〃 D	〃	水酸基価 520
〃 E	〃	水酸基価 300
〃 F	マンニツヒにPO付加したポリオール	水酸基価 330
〃 G	ペンタエリスリトールにPO、EO付加した ポリオール	水酸基価 400
〃 H	蔗糖にPO付加したポリオール	水酸基価 390
〃 I	エチレンジアミンにPO付加したポリオール	水酸基価 750
整泡剤 添加剤	東レダウコーニング（株）製、SH-193	
触媒	トリスクロロエチルホスフェート／プロピレンカーボネート ＝20／20	
粗製MDI	サンアプロ社製、PC-8	
	NCO31％のポリメリックジフェニルメタンジイソシアネ ート	

[0016] By the combination formula shown in one to examples 1-5 and example of comparison 6 table 2, after blending a polyol component, an additive, a foam stabilizer, a catalyst, water, etc., added the poly isocyanate component and carried out stirring mixing so that it might be set to NCO/OH(index) =105, and it was made to foam in a 200x200x200mm box, and rigid polyurethane foam was obtained. After leaving this form for two days, it judged in predetermined magnitude and foam density, compressive strength, and dimensional stability were measured. Moreover, mixed liquor was made to foam to a 25mm thickness x300x300mm mould, the panel was produced, and the adhesive property with thermal conductivity and space material was evaluated. These results are collectively shown in a table 2.

[0017]

[A table 2]

表 2

配合処方 (部) 炭性ポリオール	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(水酸基価) A (430) B (350) C (480) D (520) E (300) F (330) G (400) H (390) I (750)	20 - - - 50 - - 30	30 - - - 40 - - 30	- 30 - - - 40 - 30	- 20 - - 60 - 20	- 30 - - - 50 20	- 30 - - 60 - 10	- 30 - - - - 40 30	30 - - - - 40 30	10 - - - 55 - - 35	45 - - - - 40 - 20	- - 20 - 50 - 30 40
ポリマーポリオール	20 - - - 50 - - 30	30 - - - 40 - - 30	- 30 - - - 40 - 30	- 20 - - 60 - 20	- 30 - - - 50 20	- 30 - - 60 - 10	- 30 - - - - 40 30	30 - - - - 40 30	10 - - - 55 - - 35	45 - - - - 40 - 20	- - 20 - 50 - 30 40
発泡剤	2 40 1.5 8	2 40 1.5 8	2 40 1.2 7	2 40 1.5 8	2 40 1.2 7	2 40 1.2 7	2 40 1.2 7	2 40 1.2 7	2 40 1.5 8	2 40 1.5 8	2 40 1.5 8
添加剤	247	249	235	249	225	212	240	250	241	240	223
触媒	476	486	490	486	450	378	510	487	454	450	489
水											
粗製MDI											
ポリオール成分平均水酸基価											
フォーム物性											
フォーム密度 (kg/m ³)	23.5 良好	23.1 良好	25.2 良好	23.6 良好	25.5 良好	25.3 常温収縮	25.7 クラック	23.8 常温収縮	23.5 良好	- クラック	25.6 クラック
フォーム状態	1.4 0.019 180~ 200	1.3 0.020 120~ 150	1.8 0.020 150~ 180	1.4 0.019 180~ 200	1.7 0.021 150~ 180	- - - -	- - - -	- - - -	1.0 0.025 50~ 80	- - -	- -
圧縮強度 (kg/cm ²)											
熱伝達率 (kcal/mh °C)											
面材との接着性 (g/10mm幅)											
寸法安定性 (ΔV%)											
高温 (100°C) (24h)	-2.3	-0.6	-1.6	-0.9	-2.2	-	-	-	-1.1	-	-
加熱 (70°C、95%RH) (24h)	+0.3	+0.4	+0.8	+0.3	+0.7	-	-	-	+0.4	-	-
高温 (-20 °C) (24h)	-0.8	-0.4	-0.4	-0.6	-0.1	-	-	-	-0.2	-	-

[0018]

[Effect of the Invention] Since the rigid polyurethane foam obtained by the manufacture approach of this invention holds the conventional thermal conductivity and is moreover excellent in dimensional stability as a foaming agent, excluding chlorofluorocarbon at all, it is useful as a new heat insulator after chlorofluorocarbon abolition.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-25243

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/48	NEA	8620-4 J		
C 0 8 J 9/02	C F F	8927-4 F		
// (C 0 8 G 18/48 101:00)				
C 0 8 L 75:04				

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-206140

(22)出願日 平成3年(1991)7月24日

(71)出願人 000000077

アキレス株式会社
東京都新宿区大京町22番地の5

(72)発明者 本間 勝雄

栃木県足利市毛野新町4-26

(72)発明者 前田 慎一

群馬県太田市新道町137-3

(74)代理人 弁理士 白井 重隆

(54)【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームの製造方法

(57)【要約】

【目的】 水を発泡剤に用いても優れた物性を有する硬質ポリウレタンフォームを提供すること。

【構成】 ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを水を発泡剤として触媒の存在下で反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造するに際し、前記ポリオール成分として、水酸基価350~500の変性ポリエーテルポリオールを15~40重量%含み、かつ全ポリオール成分の平均水酸基価が400~500のものを使用する。

1.

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを水を発泡剤として触媒の存在下で反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造するに際し、前記ポリオール成分として、水酸基価350～500の変性ポリエーテルポリオールを15～40重量%含み、かつ全ポリオール成分の平均水酸基価が400～500のものを使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、天井、床、壁などの建築用断熱材として用いられ、発泡剤としてフロン類を使用する必要のない硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】硬質ポリウレタンフォームは、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを、発泡剤、整泡剤、触媒などの存在下で反応させて製造されており、特に発泡剤としてトリフロロモノフルオロメタンなどのフロン類を使用することによって優れた断熱性能を保持している。しかしながら、1989年にモントリオール議定書が発効し、今世紀末までにトリフロロモノフルオロメタンを含む特定フロン類の使用が全廃されることになった。そのため、近年、フロン削減のために水を発泡剤に用いて、硬質ポリウレタンフォームを製造する方法が提案されているが、発泡剤として水を使用すると、熱伝導率、寸法安定性が悪化し、実用上、良好なフォームが得られていないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、水を発泡剤に用いても優れた物性を有する硬質ポリウレタンフォームを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを水を発泡剤として触媒の存在下で反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造するに際し、前記ポリオール成分として、水酸基価350～500の変性ポリエーテルポリオールを15～40重量%含み、かつ全ポリオール成分の平均水酸基価が400～500のものを使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供するものである。

【0005】本発明に使用されるポリオール成分は、水酸基価350～500の変性ポリエーテルポリオールを15～40重量%含み、かつ全ポリオール成分の平均水酸基価が400～500のものを使用することに特徴を有する。ここで、変性ポリエーテルポリオールとは、ポリエーテルポリオールにポリビニルフィラーをグラフトして、不溶解安定性懸濁液ないし安定溶液の形態で得ら

2

れる。この際使用されるポリエーテルポリオールとしては、3官能のグリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミンなどを開始剤とし、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどの1種または2種以上を付加してなるポリオールが挙げられる。また、ポリビニルフィラーとしては、アクリロニトリル、スチレン、メチル（メタ）アクリレートなどのアルキル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、塩化ビニルなどのビニル系単量体が単独あるいは併用して用いられる。このポリビニルフィラーの含有量は、変性ポリエーテルポリオール中に20重量%以下、好ましくは10～20重量%である。

【0006】本発明に使用される変性ポリエーテルポリオールの水酸基価は、350～500である。水酸基価が350未満では、ポリオール成分中で液が分離してしまい、得られるフォームにクラックが発生する。一方、水酸基価が500を超えると、ポリビニルフィラーが析出して安定なポリオール成分が得られない。この変性ポリエーテルポリオールの使用量は、全ポリオール成分中に15～40重量%、好ましくは20～35重量%であり、15重量%未満では得られるフォームが常温で収縮し、一方40重量%を超えると面材との接着性、熱伝導率が悪化する。

【0007】また、全ポリオール成分中に使用されるポリオールとしては、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、ペンタエリスリトール、メチルグルコシド、トリレンジアミン、マンニヒ、シュクロースなどを開始剤としてエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどの1種または2種以上を付加してなるポリエーテルポリオールや、廃PET、DMTプロセス残渣、無水フタル酸などをベースとした芳香族ポリエステルポリオールが挙げられる。以上のような変性ポリエーテルポリオールと一般のポリオールとを含んだ全ポリオール成分の平均水酸基価は、400～500である。この平均水酸基価が400未満では、得られるフォームが常温で1～2週間内に収縮してしまい、一方500を超えると、得られるフォーム中にスコッチやクラックが発生する。

【0008】なお、本発明に使用されるポリイソシアネート成分としては、一般に用いられる芳香族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、あるいは脂肪族ポリイソシアネートが採用できる。このポリイソシアネート成分の具体例としては、トリレン2、4-ジイソシアネート、トリレン2、6-ジイソシアネートおよびこれらの混合物、ジフェニルメタン-4、4'-ジイソシアネート、3-メチルジフェニルメタン-4、4'-ジイソシアネートおよびこれらの組成物、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの通常硬質ポリウレタンフォームの製造に用いられるものが全て使用できる。また、ポリイソシアネート成分の使用量は、イソシアネート基対水

10

20

30

40

50

酸基の当量比(NCO/OHインデックス)で100～120の割合で用いられる。

【0009】本発明では、発泡剤として水を使用する点に特徴を有するが、この水は、ポリイソシアネート成分と反応して炭酸ガスを発生し、このガスによって生成過程のポリウレタンが発泡してフォームが形成されるものである。この水の使用量は、ポリオール成分100重量部に対して8重量部以下、好ましくは5～8重量部である。水の使用量が8重量部を超えると、得られるフォームは、常温で収縮してしまい、実用に供しえない。

【0010】また、ポリウレタン反応に使用される触媒としては、例えばジメチルエタノールアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルプロパンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ジメチルシクロヘキシルアミンなどの第3級アミン類、スタナスオクテート、オクチル酸カリウム、ジブチルチンジラウレートなどの金属触媒などが挙げられる。これらの触媒は、通常、ポリオール成分100重量部に対して、0.1～5重量部程度用いられる。

【0011】本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造に際しては、このほか整泡剤や粘度調整剤、難燃剤などの添加剤を配合することができる。このうち、整泡剤としては、シリコーン系整泡剤が好ましく、例えば東レダウコーニング(株)製、SH-193、BY-10-540、日本ユニカー(株)製、L-5420、L-5320、L-5340、SZ1605、信越シリコーン(株)製、F305、F341などが挙げられる。整泡剤は、通常、ポリオール成分100重量部に対して、0.1～5重量部程度使用される。

【0012】また、本発明に使用される添加剤は、ポリオール成分の粘度を下げることもおよびポリイソシアネート成分との反応比率バランスを保つことを目的に添加するものである。これらの条件を満足する低粘度添加剤としては、塩素化パラフィン、トリスクロロエチルホスフ

ェート、トリスクロロプロピルホスフェートなどの難燃剤、ノニルフェノールエーテルなどの界面活性剤、プロピレンカーボネートなどの減粘剤などが挙げられる。これらの添加剤は、得られるフォームの物性を低下させないために、通常、ポリオール成分100重量部に対して10～50重量部程度使用される。

【0013】以上の原料から本発明の硬質ポリウレタンフォームを製造する具体的な手段としては、前記原料を均一に混合できる装置であればいかなるものでもよい

10 が、例えば実験用小型ミキサーや発泡機などを用いて原料を均一に連続または非連続に混合することによって本発明の硬質ポリウレタンフォームを容易に得ることができ

【0014】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中、部および%は、特に断らないかぎり重量基準である。また、実施例中、水酸基価およびポリウレタンフォームの物性の評価は、下記のようにして測定した値である。

20 水酸基価

ポリオール1g中のOH基に相当する水酸化カリウムのmg数

圧縮強度

JIS A9514に拠って測定

熱伝導率

JIS A9514に拠って測定

面材との接着性

パネル作製後、10mm幅の刻みを入れ、バネ秤で測定

寸法安定性

30 ASTM D2126に準拠して測定

参考例(原料の調製)

各種の原料の調製は、表1のとおりである。

【0015】

【表1】

ポリマーポリ オールA	グリセリンベースのアクリロニトリ/スチレ ン=2/1のポリビニルフィラー20%を含 む変性ポリエーテルポリオール	水酸基価 430
〃 B	〃	水酸基価 350
〃 C	〃	水酸基価 480
〃 D	〃	水酸基価 520
〃 E	〃	水酸基価 300
〃 F	マンニツヒにPO付加したポリオール	水酸基価 330
〃 G	ペンタエリスリトールにPO、EO付加した ポリオール	水酸基価 400
〃 H	蔗糖にPO付加したポリオール	水酸基価 390
〃 I	エチレンジアミンにPO付加したポリオール	水酸基価 750
整泡剤 添加剤	東レダウコーニング(株)製、SH-193 トリスクロロエチルホスフェート/プロピレンカーボネート =20/20	
触媒 粗製MDI	サンアプロ社製、PC-8 NCO31%のポリメリックジフェニルメタンジイソシアネ ート	

【0016】実施例1～5、比較例1～6

表2に示す配合処方で、ポリオール成分、添加剤、整泡剤、触媒、水などを配合したのち、NCO/OH(インデックス)=105になるようにポリイソシアネート成分を加えて攪拌混合し、200×200×200mmの箱内に発泡させ、硬質ポリウレタンフォームを得た。このフォームを2日間放置したのち、所定の大きさに裁断

し、フォーム密度、圧縮強度、寸法安定性を測定した。また、25mm厚×300×300mmのモールドに混合液を発泡させてパネルを作製し、熱伝導率および紙面材との接着性を評価した。これらの結果を表2に併せて示す。

【0017】

【表2】

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
配合処方(部) (水銀基準)											
発泡剤	20	30	-	-	-	-	30	10	45	-	-
ポリオール	-	-	30	20	-	30	-	-	-	-	-
"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリマーポリオール	50	40	-	-	-	60	-	55	40	50	30
"	-	-	40	60	-	-	-	-	-	-	30
"	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-
"	-	-	-	20	50	-	30	-	-	-	-
"	30	30	30	20	20	10	30	35	20	30	40
整泡剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
添加剤	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
触媒	1.5	1.5	1.2	1.5	1.2	1.2	1.2	1.5	1.5	1.5	1.2
水	8	8	7	8	7	7	7	8	8	8	7
粗製MDI	247	249	235	249	225	212	240	250	241	240	223
ポリオール成分平均水銀基準	476	486	490	486	450	378	510	487	454	450	489
フォーム物性											
フォーム密度 (kg/m ³)	23.5	23.1	25.2	23.6	25.5	25.3	25.7	23.8	23.5	-	25.6
フォーム状態	良好	良好	良好	良好	良好	常温収縮	クラック	常温収縮	良好	クラック	クラック
圧縮率 (kg/cm ²)	1.4	1.3	1.8	1.4	1.7	-	-	-	1.0	-	-
熱伝導率 (kcal/mh °C)	0.019	0.020	0.020	0.019	0.021	-	-	-	0.025	-	-
面材との接着性 (g/10mm ²)	180~200	120~150	150~180	180~200	150~180	-	-	-	50~80	-	-
寸法安定性 (ΔV%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
高温 (100°C) (24h)	-2.3	-0.6	-1.6	-0.9	-2.2	-	-	-	-1.1	-	-
湿熱 (70°C, 95%RH) (24h)	+0.3	+0.4	+0.8	+0.3	+0.7	-	-	-	+0.4	-	-
高温 (-20 °C) (24h)	-0.8	-0.4	-0.4	-0.6	-0.1	-	-	-	-0.2	-	-

【0018】

【発明の効果】本発明の製造方法によって得られた硬質ポリウレタンフォームは、発泡剤としてフロン類を全く

含んでおらず、従来の熱伝導率を保持し、しかも寸法安定性に優れているため、フロン全廃後の新しい断熱材として有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成3年9月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】硬質ポリウレタンフォームは、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを、発泡剤、整泡剤、触媒などの存在下で反応させて製造されており、特に発泡剤としてトリクロロモノフルオロメタンなどのフロン類を使用することによって優れた断熱性能を保持している。しかしながら、1989年にモントリオール議定書が発効し、今世紀末までにトリクロロモノフルオロ

メタンを含む特定フロン類の使用が全廃されることになった。そのため、近年、フロン削減のために水を発泡剤に用いて、硬質ポリウレタンフォームを製造する方法が提案されているが、発泡剤として水を使用すると、熱伝導率、寸法安定性が悪化し、実用上、良好なフォームが得られていないのが現状である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

【表1】

ポリマーポリ オールA	グリセリンベースのアクリロニトリル／スチ レン＝2／1のポリビニルフィラー20％を 含む変性ポリエーテルポリオール	水酸基価 430
” B	”	水酸基価 350
” C	”	水酸基価 480
” D	”	水酸基価 520
” E	”	水酸基価 300
” F	マンニヒにPO付加したポリエーテルポリ オール	水酸基価 330
” G	ペンタエリスリトールにPO、EO付加した ポリエーテルポリオール	水酸基価 400
” H	蔗糖にPO付加したポリエーテルポリオール	水酸基価 390
” I	エチレンジアミンにPO付加したポリエーテ ルポリオール	水酸基価 750
整泡剤	東レダウコーニング（株）製、SH-193	
添加剤	トリスクロロエチルホスフェート／プロピレンカーボネート ＝20／20	
触媒	サンアプロ社製、PC-8	
粗製MDI	NCO31％のポリメリックジフェニルメタンジイソシアネ ート	

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】

【表2】

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
配合処方(部) (水銀基準)											
変性ポリオール	20	30	-	-	-	-	30	10	45	-	-
"	-	-	30	20	-	-	-	-	-	-	-
"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
"	-	-	-	-	-	60	-	55	40	50	30
ポリエーテルポリオール	50	40	-	-	-	-	-	-	-	-	30
"	-	-	40	60	-	-	40	-	-	-	-
"	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-
"	30	30	30	20	20	10	30	35	20	30	40
整泡剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
添加剤	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
触媒	1.5	1.5	1.2	1.5	1.2	1.2	1.2	1.5	1.5	1.5	1.2
水	8	8	7	8	7	7	7	8	8	8	7
相製MDI	247	249	235	249	225	212	240	250	241	240	223
ポリオール成分平均水酸基価	476	486	490	486	450	378	510	487	454	450	489
ゾーラム物性											
フォーム粘度 (kg/m ²)	23.5	23.1	25.2	23.6	25.5	25.3	25.7	23.8	23.5	クラック	25.6
フォーム状態	良好	良好	良好	良好	良好	常温収縮	クラック	常温収縮	良好	クラック	クラック
圧縮強度 (kg/cm ²)	1.4	1.3	1.8	1.4	1.7	-	-	-	1.0	-	-
熱伝導率 (kcal/mh °C)	0.019	0.020	0.020	0.019	0.021	-	-	-	0.025	-	-
面材との接着性 (g/10mm幅)	180~200	120~150	150~180	180~200	150~180	-	-	-	50~80	-	-
寸法安定性 (ΔV%)											
高温 (100°C) (24h)	-2.3	-0.6	-1.6	-0.9	-2.2	-	-	-	-1.1	-	-
湿熱 (70°C、95%RH) (24h)	+0.3	+0.4	+0.8	+0.3	+0.7	-	-	-	+0.4	-	-
高温 (-20°C) (24h)	-0.8	-0.4	-0.4	-0.6	-0.1	-	-	-	-0.2	-	-